

DEUTSCHES REICH


 AUSGEGEBEN AM  
20. OKTOBER 1927

 REICHSPATENTAMT  
PATENTSCHRIFT

№ 450819

KLASSE 22a GRUPPE 2

G 66012 IV/22a

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 29. September 1927.

 Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel  
in Basel, Schweiz.

Verfahren zur Herstellung von chromhaltigen Azofarbstoffen.

Patentiert im Deutschen Reiche vom 17. Dezember 1925 ab.

Die Priorität der Anmeldung in der Schweiz vom 24. Dezember 1924 ist in Anspruch genommen.

Es wurde gefunden, daß man neue Farbstoffe erhält, wenn man o-Oxydiazoverbindungen mit Barbitursäure bzw. deren N-Alkyl-, N-Aralkyl-, N-Arylderivaten kuppelt. Die so erhaltenen

5 Beizenfarbstoffe färben Wolle aus saurem Bade in gelben bis roten und braunen Tönen, welche durch Nachchromieren in walk-, potting- und sehr lichtechte, gelbe bis braune und rote Färbungen übergehen.

10 Der Hauptwert der neuen Produkte liegt aber darin, daß sie, mit chromabgebenden Mitteln behandelt, in neue, saure Farbstoffe übergehen, welche auf Wolle aus saurem Bade egale und echte, gelbe bis orange, braune und rote Töne

15 erzeugen.

Die hier in Frage kommenden Barbitursäuren können ganz allgemein durch Einwirkung von Harnstoff bzw. Monoalkyl-, Monoaralkyl- oder Monoarylharnstoffen auf Malonsäureester hergestellt werden.

## Beispiel 1.

233 Teile 4-Sulfo-2-amino-1-phenol-6-carbonsäure werden, wie üblich, diazotiert und in ein

25 Gemisch aus 134 Teilen Barbitursäure, 133 Teilen 30 prozentiger Natronlauge, 170 Teilen Soda und 1500 Teilen Wasser eingetragen. Die Kupplung setzt sofort ein; zu ihrer Vervollständigung rührt man noch einige Zeit. Hier-

auf filtriert man den gebildeten Farbstoff ab. 30

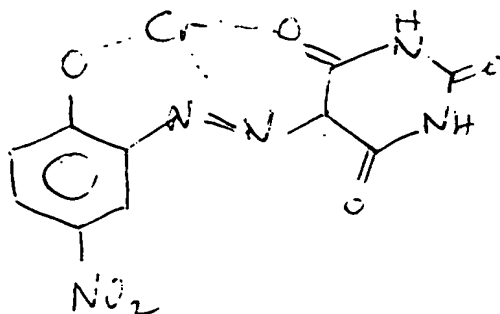
Getrocknet bildet er ein oranges Pulver, löst sich in Wasser auf Zusatz von Sodalösung mit gelboranger Farbe und färbt Wolle aus saurem Bade in gelben Tönen, die beim Nachchromieren braungelb und echt werden. 35

## Beispiel 2.

232 Teile 4-Sulfo-2-amino-1-phenol-6-carbonsäure werden, wie üblich, diazotiert und in eine Lösung von 160 Teilen Äthylbarbitursäure und 250 Teilen Soda in 2000 Teilen Wasser eingetragen. Man rührt einige Stunden. Hierauf wird der gebildete Farbstoff filtriert. Getrocknet stellt er ein oranges Pulver dar, das sich im Wasser auf Zusatz von Sodalösung mit 45 oranger Farbe löst und Wolle aus saurem Bade in gelben Tönen färbt, welche beim Nachchromieren braunorange werden.

## Beispiel 3.

224 Teile 4-Chlor-2-aminophenol-5-sulfosäure werden, wie üblich, diazotiert und in eine Lösung aus 230 Teilen Benzylbarbitursäure, 140 Teilen 30 prozentiger Natronlauge, 2000 Teilen Wasser und 100 Teilen Soda eingetragen. Nach einiger 55 Zeit ist die Farbstoffbildung beendet. Der Farbstoff wird sodann ausgefällt, filtriert und getrocknet. Er bildet ein braunes Pulver und



Barbitursäure	Kupplungskomponente	Beizenfarbstoff				Chromhaltiger Farbstoff		
		Farbe des Pulvers	Farbe in verdünnter Sodablösung	saure Wollfärbung	nachchromierte Färbung	Farbe des Pulvers	Farbe in verdünnter Sodablösung	saure Wollfärbung
Barbitursäure	2-Amino-1-phenol-4-sulfosäure	braun	gelblich-orange	gelb	bräunlich-gelb	braun	gelb	rötlich-gelb
	6-Nitro-2-amino-1-phenol-4-sulfosäure	gelb	gelblich-orange	rot	bräunlich-gelb	gelblich-braun	orange-gelb	rötlich-gelb
	4-Chlor-2-amino-1-phenol-6-carbonsäure	gelblich-braun	gelblich-orange	gelb	bräunlich-orange	gelblich-braun	orange	rötlich-gelb
	4-Nitro-2-amino-1-phenol	gelblich-braun	gelblich-orange	bräunlich-gelb	braun	braun	gelb	bräunlich-orange
	4-Chlor-2-amino-1-phenol	braun	gelblich-orange	gelb	bräunlich-orange	braun	gelb	orange
	2-Amino-1-phenol-4-sulfamid	braun	orange	orange-gelb	gelbbraun	braun	rötlich-gelb	gelblich-orange
	1-Amino-2-oxynaphthalin-4-sulfosäure	braun	rot	braun	braun	rötlich-braun	rosa	rosa
	Nitrierte Diazoverbindung der 1-Amino-2-oxynaphthalin-4-sulfosäure	braun	braunrot	braun	braun	braun	orangerot	rot
	2-Amino-1-phenol-4-sulfosäure	rotbraun	orange	gelb	bräunlich-gelb	braun	gelb	rötlich-gelb
	4-Chlor-2-amino-1-phenol-5-sulfosäure	braun	orange	gelb	orange	braun	gelblich-orange	rötlich-orange
Phenylbarbitursäure	4-Nitro-2-amino-1-phenol-6-sulfosäure	rötlich-braun	gelb	orange	gelb	braun	gelb	gelblich-orange

Barbitursäure	Kupplungskomponente	Beizenfarbstoff				Chromhaltiger Farbstoff		
		Farbe des Pulvers	Farbe in verdünnter Sodalösung	saure Wollfärbung	nach-chromierte Färbung	Farbe des Pulvers	Farbe in verdünnter Sodalösung	saure Wollfärbung
Phenylbarbitursäure	4-Sulfo-2-amino-1-phenol-6-carbon-säure	orange	gelblich-orange	gelb	gelb	braun	gelb	gelb
	1-Amino-2-oxynaphthalin-4-sulfo-säure	braun	rot	braun	rot	schwarz	rosa	rosa
	Nitrierte Diazoverbindung der 1-Amino-2-oxynaphthalin-4-sulfo-säure	braun	bräunlich-rot	braun	braun	braun	bräunlich-rot	rötlich-braun
o-Tolylbarbitursäure	2-Amino-1-phenol-4-sulfosäure	braun	orange	gelb	bräunlich-gelb	braun	gelb	orange
p-Tolylbarbitursäure	4-Chlor-2-amino-1-phenol-6-sulfo-säure	braun	rot	braun	orange	rotbraun	orange	rötlich-orange
p-Chlorphenylbarbitursäure	4-Nitro-2-amino-1-phenol-6-sulfo-säure	gelb	orange	gelblich-orange	gelblich-braun	braun	gelblich-orange	gelblich-orange
o-Methoxyphenylbarbitursäure	4-Nitro-2-amino-1-phenol-6-sulfo-säure	gelb	gelb	orange	gelb	braun	gelb	orange
p-Nitrophenylbarbitursäure	4-Chlor-2-amino-1-phenol-6-sulfo-säure	braun	orange-rot	orange-rot	orange	rotbraun	orange	rötlich-orange
$\alpha$ -Naphthylbarbitursäure	2-Amino-1-phenol-4-chlor-5-sulfo-säure	braun	orange-rot	bräunlich-gelb	orange	braun	rötlich-orange	rötlich-orange
$\beta$ -Naphthylbarbitursäure	4-Nitro-2-amino-1-phenol-6-sulfo-säure	orange	gelb	gelblich-orange	braungelb	gelbbraun	gelb	rötlich-gelb
(4-Oxy-3-carboxy)-phenylbarbitursäure	6-Nitro-2-amino-1-phenol-6-sulfo-säure	braun	orange	rot	braun	braun	bräunlich-orange	bräunlich-orange

färbt Wolle aus saurem Bade in gelbbraunen Tönen an, welche durch Nachchromieren ziegelrot werden.

#### Beispiel 4.

224 Teile 4-Chlor-2-amino-1-phenol-5-sulfosäure werden, wie üblich, diazotiert und in eine Lösung aus 214 Teilen Phenylbarbitursäure, 135 Teilen 30 prozentiger Natronlauge und 100 Teilen Soda in 2000 Teilen Wasser eingetragen. Die Farbstoffbildung beginnt sofort, und nach einigem Rühren ist die Diazoverbindung verschwunden. Der gebildete Farbstoff wird hierauf, wie üblich, ausgesalzen, filtriert und getrocknet. Er bildet ein rotbraunes Pulver, löst sich in Wasser auf Zusatz von Sodalösung mit oranger Farbe und färbt Wolle aus saurem Bade in gelben Tönen, welche durch Nachchromieren orange werden.

#### Beispiel 5.

154 Teile 4-Nitro-2-aminophenol werden, wie üblich, diazotiert und in eine Lösung, enthaltend 203 Teile Diphenyl-4·4'-dibarbitursäure (aus Malonsäureäthylester und dem Harnstoff aus 1 Mol. Benzidin und 2 Mol. Kaliumcyanat) und 250 Teile Soda, in 2000 Teilen Wasser eingetragen. Der Farbstoff, der sich sehr rasch bildet, wird filtriert und getrocknet. Er bildet ein braunes Pulver, löst sich in verdünnter Sodalösung mit gelber Farbe und färbt Wolle aus saurem Bade in orangen Tönen, welche beim Nachchromieren nach Braun umschlagen.

#### Beispiel 6.

32,8 Teile des Farbstoffes aus 2-Amino-1-phenol-4-sulfosäure und Barbitursäure werden in 650 Teile kochendem Wasser gelöst und mit einer Chromformiatlösung entsprechend 15,2 Teilen  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  versetzt. Man kocht mehrere Stunden am Rückflußkühler, dampft teilweise ein und gewinnt die neue Chromverbindung auf übliche Art. Diese bildet ein gelboranges Pulver, löst sich in Wasser mit orangegelber Farbe und färbt Wolle aus saurem Bade in echten orangebraunen Tönen an.

#### Beispiel 7.

Man stellt in bekannter Weise eine Chromlösung, enthaltend auf 100 Volumteile 12,3 Teile  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 28 Teile Ätzkali und 10 Teile Glycerin, her, versetzt diese mit 32,8 Teilen des Farbstoffes aus 2-Amino-1-phenol-4-sulfosäure und

Barbitursäure und kocht während 10 Stunden am Rückflußkühler. Das Reaktionsgemisch wird hierauf mit etwa 20 Teilen Wasser verdünnt, vom überschüssigen Chromhydroxyd abgetrennt, mit Mineralsäure neutralisiert und der gebildete neue chromhaltige Farbstoff durch Eindampfen oder Aussalzen gewonnen. Er stellt ein orangebraunes Pulver dar, löst sich in Wasser mit orangegelber Farbe und färbt Wolle aus saurem Bade braunorange an.

#### Beispiel 8.

37,2 Teile des Farbstoffes aus 4-Sulfo-2-amino-1-phenol-6-carbonsäure und Barbitursäure werden in 600 Teilen Wasser gelöst, mit einer Chromformiatlösung entsprechend 15,2 Teilen  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  versetzt und längere Zeit am Rückflußkühler gekocht. Hierauf dampft man die Reaktionsmasse teilweise ein und isoliert den gebildeten Farbstoff in bekannter Weise. Er stellt ein orangebraunes Pulver dar, löst sich in Wasser mit gelboranger Farbe und färbt Wolle aus saurem Bade echt orange.

#### Beispiel 9.

43,8 Teile des Farbstoffes aus 4-Chlor-2-amino-1-phenol-5-sulfosäure und Barbitursäure werden in 800 Teilen einer Fluorchromlösung entsprechend 15,2 Teilen  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  gelöst und längere Zeit am Rückflußkühler gekocht. Der gebildete chromhaltige Farbstoff wird durch Aussalzen oder Eindampfen gewonnen. Er stellt ein orangebraunes Pulver dar, löst sich in Wasser mit gelboranger Farbe und färbt Wolle aus saurem Bade echt orange an.

In ähnlicher Weise können gelbe bis rote und braune, chromhaltige Farbstoffe aus weiteren o-Oxyazofarbstoffen, welche sich von den hier in Frage kommenden Barbitursäuren ableiten, gewonnen werden.

In der vorstehenden Tabelle werden die Haupteigenschaften einiger nach vorliegendem Verfahren herstellbaren Produkte angegeben.

#### PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von chromhaltigen Azofarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man o-Oxydiazoverbindungen mit Barbitursäure bzw. deren N-Alkyl-, N-Aralkyl-, N-Arylderivaten kuppelt und die so erhaltenen Beizenfarbstoffe mit chromabgebenden Mitteln behandelt.